UEBER DIE EINWIRKUNG

DES

FORMALDEHYDS AUF α-PICOLIN

von

Isidor Richard
Assistent an der Kgl. Techn. Hochschule zu München.

München 1904.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

UEBER DIE EINWIRKUNG
DES
FORMALDEHYDS AUF α-PICOLIN.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Isidor Richard
Assistent an der Kgl. Techn. Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

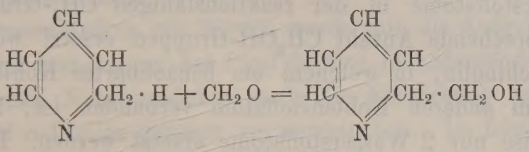
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1903.

München 1904.
Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Nachstehende Untersuchung wurde im gasanalytischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Das Verhalten von Formaldehyd zu α-Picolin bei höherer Temperatur studierte zuerst Ladenburg.[1]) Nach dessen Untersuchungen entsteht hauptsächlich ein Produkt, welches sich vom Picolin dadurch ableitet, dass an Stelle eines Wasserstoffatoms im Methyl die Gruppe CH_2OH tritt, entsprechend der Gleichung



Es bildet sich Picolylalkin oder gemäss einer von Königs[2]) später vorgeschlagenen Bezeichnung Monomethylol-α-Picolin. Die Methylgruppe des Picolins zeigt hiebei besondere Reaktionsfähigkeit, ähnlich wie diese früher schon von der CH_3-Gruppe des Chinaldins durch Jakobsen und Reimer[3]) bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und durch von Miller und Spady[4]) bei der Einwirkung von Chloral auf diese Base konstatiert wurde. Die letzteren Forscher[5]) fanden auch, dass das γ-Methylchinolin oder Lepidin sich ähnlich zu Chloral verhält. Methner[6]) wies nach, dass sich Chinaldin beim Erhitzen mit Formaldehyd verbindet, indem ein Molekül der einen Verbindung mit einem Mol der anderen in Reaktion tritt. Es zeigt das Chinolin hiebei dasselbe Verhalten wie das Picolin. Königs[7]) studierte dann das Ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2583 (1889) u. 24. 1619 (1891), Ann. 301. 124 (1898).

[2]) ibid. 35. 1343 (1902). [3]) ibid. 16. 2602 (1883).

[4]) ibid. 18. 3402 (1885). [5]) ibid. 19 (134) (1886).

[6]) ibid. 27. 2689 (1894). [7]) ibid. 31. 2364 (1898).

halten des Formaldehyds zu Lepidin bei Wasserbadtemperatur und fand die interessante Tatsache, dass sich hiebei zwei Produkte bilden und zwar vorwiegend γ-Chinolylpropandiol, indem 2 CH_2OH-Gruppen an Stelle von 2 Wasserstoffatomen im γ-ständigen Methyl treten, und in geringerer Menge Lepidinalkin, indem nur 1 Wasserstoffatom durch CH_2OH ersetzt wird. Damit war zum ersten Male konstatiert worden, dass in der reaktionsfähigen Methylgruppe des Lepidins nicht nur 1 sondern auch 2 Wasserstoffatome durch die Karbinolgruppe ersetzt werden können. Weitere interessante Untersuchungen Königs[1]) ergaben, dass sich beim Erhitzen von Formaldehyd mit Chinaldin auf dem Wasserbade dreierlei verschiedene Produkte bilden, nämlich Mono-, Di- und Trimethylol-Chinaldin. Es waren also nacheinander 1, 2 und 3 Wasserstoffatome in der reaktionsfähigen CH_3-Gruppe durch die entsprechende Anzahl CH_2OH-Gruppen ersetzt worden. Im γ-Methylchinolin, in welchem ein benachbartes Kohlenstoffatom mit einem anderen Kohlenstoffatom verbunden ist, können auf diese Weise nur 2 Wasserstoffatome ersetzt werden. Durch Substituenten im Pyridinring wird die Zahl der eintretenden Moleküle Formaldehyd in die reaktionsfähige Methylgruppe in bestimmter Weise geregelt, wie weitere Arbeiten Königs[2]) mit seinen Schülern dartun.

Königs[3]) prüfte auch das Verhalten des Formaldehyds zu Pyridinderivaten und fand, dass auch hiebei nicht nur 1 sondern auch 2 und 3 Moleküle Formaldehyd in das Molekül des Pyridinderivats eintreten.

Wird nach Königs und Happe[4]) α-Picolin mit der äquivalenten Menge 40 %iger Formaldehydlösung längere Zeit auf 130 – 35° erhitzt, so entsteht nicht nur das Monomethylol des Picolins sondern auch das Dimethylol; allerdings wurde dieses nicht im reinen Zustand gewonnen und seine Menge soll nur $^1/_{10}$ von dem ersteren betragen. Sie trennten beide Basen durch die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 323 (1899) u. 34. 4322. 4327. 4330 (1901).
[2]) ibid. 34. 4336 (1901). [3]) ibid. 35. 1349 (1902).
[4]) 35 (1343) (1902).

verschiedene Löslichkeit des Pikrats und versuchten aus dem Dimethylol-α-Picolin ein kristallisiertes Chlorplatinat darzustellen, welches sie aber nicht in völlig reinem Zustand erhielten. Andere kristallisierte Salze als wie das Pikrat und das Chlorplatinat konnten sie nicht gewinnen.

A. Lipp[1]) hatte gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von α-Picolylalkin schon früher — vor den Publikationen Königs über das Dimethylol-α-Picolin — gefunden, dass hiebei neben dieser Base grössere Mengen — weit mehr als $^1/_{10}$ des Picolylalkins — andere basische Produkte entstehen und daraus ein Platinsalz dargestellt, welches im Platingehalt auf das Chlorplatinat des Dimethylols stimmt, ferner ein Quecksilberdoppelsalz erhalten, ohne indessen diese Untersuchungen weiter zu verfolgen oder zu veröffentlichen.

Im Einverständnis mit Königs wurde mir die Aufgabe zuteil, diese bei der Darstellung des Picolylalkins in bedeutender Menge angesammelten Nebenprodukte sowie die Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin genauer zu untersuchen. Im folgenden sei über die gewonnenen Ergebnisse berichtet.

Ueber die Rohbase.

Nach den Beobachtungen von Königs und Happe bildete sich bei der Herstellung von α-Picolylalkin oder Monomethylol-α-Picolin eine geringe Menge (etwa $^1/_{10}$) Dimethylol als Nebenprodukt. Wie aus dem nachstehenden Versuche zu ersehen ist, entsteht hiebei das Dimethylol in beträchtlich grösserer Menge, wie es A. Lipp schon früher beobachtet hatte.

I.

Zunächst wurden äquivalente Mengen von α-Picolin und Formaldehydlösung, wie sie für die Bildung des Monomethylols erforderlich sind, 20 Stunden lang im Autoklaven auf die Temperatur 135—40° erhitzt.

Mit dem aus 150 g Picolin und 121 g Formaldehydlösung (40%ig) bestehenden Gemisch wurde das Bronzerohr des Auto-

[1]) Liebigs Ann. 294 (158) (1896/97).

klaven zu etwa $^2/_3$ angefüllt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich ein geringer Ueberdruck. Das dickflüssige rohe Additionsprodukt wurde zur Neutralisation etwa vorhandener Ameisensäure mit wenigen Tropfen Kalilauge versetzt, darauf das nicht veränderte Picolin durch Destillation im Wasserdampfstrom übergetrieben, bis das Destillat mit Aetzkali kein Oel mehr abschied. Das sehr verdünnte Destillat wurde zur Anreicherung an Picolin derselben Operation nochmals unterworfen und schliesslich dasselbe mittels festen Aetzkalis abgeschieden.

So wurden etwa 110 g Picolin zurückgewonnen, 40 g Picolin waren in Reaktion getreten.

Der bei der Destillation mit Wasserdampf in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit Pottasche übersättigt, das sich abscheidende Oel in Chloroform aufgenommen und die Lösung abgehoben. Der Chloroformauszug wurde mittels frisch geglühter Pottasche getrocknet (gelindes Erwärmen erleichtert das Trocknen) und dann das Lösungsmittel gut abdestilliert. Der Rückstand wurde noch einige Zeit im offenen Schälchen auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, um das hartnäckig anhängende Chloroform völlig abzutreiben und dann der Destillation im Vakuum unterworfen. Als besonders geeignet erwiesen sich hiebei die Destillationskolben von Lederer, als Vorlage diente ein gewöhnliches Fraktionierkölbchen, das Thermometer tauchte in die Flüssigkeit.

Ein halbstündiges Evakuieren unter gelindem Erwärmen diente lediglich zum Absaugen des noch vorhandenen Chloroforms, welches Schaumbildung veranlasste. Bei 100—110° gingen zunächst Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einem festen, weissen Beschlag kondensierten (wahrscheinlich Trioxymethylen, entstanden durch Polymerisation von Formaldehyd). Bei einem Druck von 14—12 mm und einer Temperatur von 125° begann die Flüssigkeit zu sieden, zwischen 125—155° ging farbloses α-Picolylmethylol (23 g) über, während ein brauner, sirupartiger Rückstand (7,5 g) die Rohbase darstellte, aus welchem dann mit Hilfe des Quecksilbersalzes reine Base gewonnen wurde. Auf diese Weise wurde eine grössere Menge der Rohbase schon früher, wie oben erwähnt, als Nebenprodukt des Picolylalkins erhalten.

Resultat.

Aus 150 g Picolin zurückgewonnen . 110 g
Ausbeute an Destillat . . . . . 23 g (etwa $^3/_4$)
Rückstand . . . . . 7,5 g (etwa $^1/_4$),
welcher in später beschriebener Weise 80 g Quecksilbersalz lieferte.

Im folgenden seien die erst später angestellten Versuche angegeben, welche zu einer besseren Ausbeute an Rohbase führten und auch Anhaltspunkte über ihre Entstehungsweise lieferten.

II.

150 g Picolin wurden mit der zur Bildung des Dimethylols nötigen Menge Formaldehyd (das Doppelte der erst angewandten Menge 242 g) vereinigt; die Mischung in 2 Portionen im Bombenrohr der gleichen Temperatur wie früher ausgesetzt. Das resultierende rotbraune Produkt war dickflüssiger wie früher. Die Trennung von unverändertem Picolin sowie die Abscheidung der Basen gestaltete sich ebenso wie beim ersten Versuch.

Unverändert 89 g; aus 60 g Picolin also erhalten:

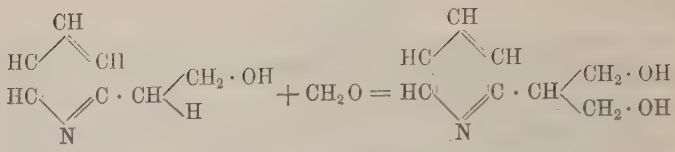
Monomethylol . . 39 g ($< {}^1/_2$)
Rohbase . . . . 43 g ($> {}^1/_2$).

Interessant ist es zu erwähnen, dass der nach dem Abdestillieren des Monomethylol-α-Picolins erhaltene dicke Sirup etwa nach 24stündigem Stehen zu kristallisieren begann. — Die Rohbase wurde in 2 Portionen von je 20 g etwa in noch zu beschreibender Weise in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt:

43 g Rohbase = 450—460 g reines Salz.

III.

Da das Dimethylol vermutlich erst in sekundärer Linie aus dem α-Picolylalkin entsteht, wie es durch folgendes Schema ausgedrückt wird, so wurde bei einem letzten Versuch dieses als Ausgangsmaterial gewählt:



30 g Monomethylol wurden mit 19 g Formaldehydlösung im geschlossenen Rohre wieder auf 135—40° 20 Stunden lange erhitzt. Beim Oeffnen des Autoklaven zeigte sich ein ziemlich bedeutender Ueberdruck. — Das Reaktionsprodukt wurde natürlich direkt auf ein Gemisch von Basen verarbeitet. Die Destillation im luftverdünnten Raume lieferte:

aus 30 g Monomethylol . .	10,5 g	Destillat
	18 g	Rohbase
entsprechend	195 g	reines Hg-Salz.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass wohl die Hauptmenge des Dimethylols nicht durch gleichzeitigen Eintritt von zwei Formaldehydresten, sondern erst durch Einwirkung von Formaldehyd auf das zunächst erzeugte Monomethylol entsteht. Die geeignetste Darstellungsweise ergibt sich aus dem zweiten Versuche, da Monomethylol als Ausgangsprodukt kaum in Betracht kommen kann.

Die vorangegangenen Versuche ergaben folgende Ausbeuten, in Prozent des Monomethylols ausgedrückt:

I.	II.	III.
32%	110%	171%

Reinigung der Rohbase.

Die schmutzig braun gefärbte Rohbase, welche verschiedene Verunreinigungen enthält, wurde anfangs durch Auflösen in dem doppelten Gewicht 96 volumprozentigen Alkohol und fraktioniertes Ausfällen der Verunreinigungen mit Aether gereinigt. Die reinere Base diente zur Darstellung eines Quecksilberdoppelsalzes, welches durch Umkristallisieren vollkommen rein erhalten werden kann. Von diesem gelangt man schliesslich zum chemisch reinen Dimethylol.

— Später wurde das umständliche Behandeln mit Alkohol und Aether umgangen, da der Versuch, direkt ein Quecksilbersalz aus der Rohbase herzustellen, vollkommen gelang.

Zu diesem Zweck wurden einzelne Portionen, je 20 g, von dem dunkelbraunen Sirup in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Salzsäure angesäuert. (Die saure Reaktion wird schon durch viel geringere Mengen Salzsäure erreicht, wie sie zur Bildung des Salzes erforderlich sind.) Dabei bleibt namentlich nach einmaligem Aufkochen ein grösserer Teil der Fremdbestandteile in Form einer schmutzig braunen harzigen Masse zurück, von dem die klare braune Lösung direkt abgegossen werden kann. — Am besten wird sie noch warm zu einer vorher bereiteten heissen Lösung von etwa 210 g Quecksilberchlorid (theoretisch 213 g) in ca. 2 l Wasser hinzugefügt, wodurch abermals ein braunschwarzes Harz niedergeschlagen wird, von dem man abfiltriert. Das heisse Filtrat scheidet beim Erkalten eine Kruste noch gelb bis braun gefärbten Salzes aus, welches gut ausgewaschen und noch 1—2mal umkristallisiert werden muss, um ein weisses Produkt von dem konstanten Schmelzpunkt 159—63° zu liefern.

Mutterlaugen und Waschwässer wurden etwa zur Hälfte eingedampft und lieferten noch eine bedeutende Salzmenge, welche häufig nur einer einmaligen Umkristallisation bedarf; dagegen machten die bei der Konzentration entstehenden, in Wasser unlöslichen geringen filzigen Ausscheidungen eine häufige Filtration durch Faltenfilter notwendig.

Es gelingt so leicht, aus je 20 g Rohbase etwa 170 g reines Quecksilbersalz zu gewinnen, statt der theoretischen 200 g. Längere Zeit aufbewahrte Rohbase dunkelt nach und gibt schlechtere Ausbeuten von gelblich gefärbtem Salz; auch das daraus dargestellte Dimethylol ist dunkler gefärbt.

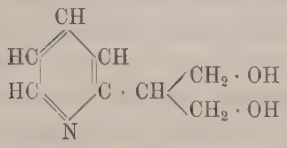
Ein weiteres Zwischenprodukt bei der Reinigung der Base bildet das salzsaure Salz, welches aus dem Quecksilberdoppelsalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird.

Portionen von je 200 g des trockenen Quecksilbersalzes werden in heissem Wasser aufgelöst und in die klare heisse Lösung bis zum völligen Erkalten unter häufigem Durchschütteln ein kräftiger

Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Der erst weisse Niederschlag wird nach genügend langem Einleiten glänzend schwarz. Die Operation, gewöhnlich in 1—1¼ Stunden vollendet, dauert bei ungenügendem Schütteln mehrere Stunden. Der Niederschlag wird mehrmals dekantiert, auf der Nutsche abgesaugt und sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat nur wenig Salzsäure mit Silbernitrat mehr nachgewiesen werden kann. Filtrat und Waschwässer werden über freier Flamme stark konzentriert und die letzten Reste Salzsäure auf dem kochenden Wasserbade unter Umrühren abgedampft.

Der resultierende farblose Sirup stellt das salzsaure Salz der Base dar. Aus 200 g Quecksilbersalz entstehen 19—20 g der salzsauren Base, welche in wenig Wasser gelöst werden. Zur Lösung fügt man anfangs sehr vorsichtig Pottasche, da die entwickelte Kohlensäure heftiges Schäumen bewirkt, nach Beendigung der Neutralisation wird Pottasche im Ueberschuss zugegeben. Nur in stark übersättigter Lösung ist die Base unlöslich und steigt in Form öliger brauner Tropfen an die Oberfläche. Das Oel wird durch 3—4 maliges Ausschütteln mit Chloroform ausgezogen und die braunrote Lösung abgehoben. Ist die Chloroformlösung spezifisch schwerer als die Mutterlauge, so ist letztere gewöhnlich noch gefärbt und enthält noch Base, die durch weiteres Uebersättigen mit Pottasche, nicht aber durch blosses Extrahieren mit Chloroform gewonnen werden kann. Der Chloroformauszug wird, wie früher beschrieben, getrocknet und durch Erhitzen am Wasserbad das Lösungsmittel, welches zum grössten Teil abdestilliert worden, völlig vertrieben. Ausbeute an chloroformhaltiger flüssiger Base 19 g oder (später) fester Base 17 g.

Dimethylol-α-Picolin.



Die Base wurde anfänglich nur in Form eines braunen, bei gewöhnlicher Temperatur dicken Sirups erhalten, der auch nach wochenlangem Stehen im Exsikkator nicht fest wurde; die trockene Base nahm in demselben fortwährend an Gewicht ab, so dass ein konstantes Gewicht nicht erzielt werden konnte, was auf eine geringe Flüchtigkeit der Base zurückgeführt werden muss.

Frisch hergestellte Base wurde in kalten Dezembertagen im Exsikkator fest; sie war zu einer schokoladebraunen, kristallinischen Masse erstarrt; das graubraune Pulver schmolz bei 71—74°. Die Hauptmenge der festen Masse war wieder durch Erwärmen verflüssigt worden; der Sirup wurde nach 12stündigem Stehen nicht wieder fest, erstarrte aber zusehends beim Einwerfen der geringsten Menge fester Base.

Eine kleine Probe aus absolutem Alkohol umkristallisiert lieferte wenig schöne, aber deutlich strahlig kristallinische Aggregate.

Von einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Aether wurden gefärbte Bestandteile gelöst, und es hinterblieb ein nahezu weisser Rückstand. Besser gelang es durch Auflösen fester Base in möglichst wenig absolutem Alkohol und Ausfällen mit absolutem Aether kleine farblose Kriställchen zu erhalten. Die anfänglich in Form einer weissen Trübung durch Aether ausfallende Base wird am besten durch Einimpfen vorher gewonnener Kristalle zum Kristallisieren gebracht; als sehr vorteilhaft erweist sich auch das Stehenlassen bei niederer Temperatur.

Reines Dimethylol-α-Picolin stellt farblose, glänzende Prismen oder büschelig verwachsene Nädelchen dar, welche bei 77—78° (grössere Kristalle bei 78—79°) schmelzen. An feuchter Luft ziehen die Kriställchen Wasser an, zerfliessen aber nicht (gefärbte

noch unreine Base zerfliesst); an dem Licht bräunen sie sich nach längerer Zeit.

Flüssige und feste Base sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Aether und Essigester. Die wässerige Lösung reagiert neutral auf Curcuma, schwach basisch auf Lackmuspapier, Geschmack schwach bitter, nicht ätzend. Flüssige Base wird sehr leicht von Chloroform gelöst, feste löst sich schwerer darin auf. Das Dimethylol ist wenig flüchtig und kann auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum findet Wasserabspaltung statt; dabei entsteht jedoch kein Anhydrid mit oxydartiger Bindung, sondern ein Methenmonomethylol-α-Picolin, welches am Schlusse der Abhandlung Erwähnung finden wird.

Die folgenden Elementaranalysen sowohl der flüssigen als der festen Base wurden im offenen Verbrennungsrohre mit vorgelegtem Kupferstopfen ausgeführt; die zu analysierende Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen, gemengt mit feinst gepulvertem, trockenem Kupferoxyd, verbrannt.

						g CO_2		g H_2O
I.	0,2071 g	Base	(flüssig)		lieferten	0,4723	und	0,1336
II.	0,2765 g	„	„		„	0,6456	„	0,1846
III.	0,2151 g	„	(fest)		„	0,4967	„	0,1402
IV.	0,2005 g	„	„		„	0,4619	„	0,1317

V. 0,2844 g „ flüssig gaben bei der nach Dumas ausgeführten Bestimmung 23,8 ccm N bei 717 mm Dr. und 25° C.

VI. 0,2225 g Base fest bei 715 mm und 20° C = 19,5 ccm N

Ergebnis:

	Berechnet	Gef. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C %	62,74	62,11	63,06	62,94	62.83	—	—
H %	7,19	7,17	7,41	7,23	7.29	—	—
N %	9,15	—	—	—	—	8,85 · 9,47	

Die erhaltenen Resultate berechtigen dazu, der Base die empirische Formel $C_8 H_{11} NO_2$ zuzuschreiben; dagegen soll die

einigermassen willkürlich gewählte Konstitutionsformel in der Folge bewiesen werden.

Ist die oben aufgestellte Konstitution richtig, so müssen die aus ihr theoretisch ersichtlichen Eigenschaften ein getreues Bild von dem Wesen der Base geben. Als Derivat des Pyridins müssen sich die charakteristischen Eigenschaften dieser tertiären Base zeigen; die Base muss zur Bildung von Salzen und Doppelsalzen sowie von Stickstoffadditionsprodukten fähig sein. In zweiter Linie muss der Charakter eines Alkohols bezw. Glycols nachweisbar sein.

Salze der Base.

Die Base vermag mit starken Säuren wie Schwefel- und Salzsäure beständige Salze zu bilden. Das salzsaure Salz hat als Zwischenprodukt bei der Reinigung der Base bereits Erwähnung gefunden. Es stellt einen farblosen bis gelblichen Sirup von stark saurer Reaktion dar. Versuche, das Salz im festen Zustande zu gewinnen, blieben erfolglos. Eine erste Probe wurde aus absolut alkoholischer Lösung mit Aether abgeschieden unter gleichzeitiger Abkühlung; ein zweiter Versuch, salzsaures Salz aus reinster kristallisierter Base zu gewinnen durch Zufügen der berechneten Menge Salzsäure und Stehenlassen im Exsikkator über Aetzkalk und konzentrierter Schwefelsäure führten ebenfalls zu flüssigem Salz. — Ein bei 100° beständiges essigsaures Salz der Base existiert nicht. Eine Probe fester Base in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad abgedampft lieferte unveränderte, in Chloroform lösliche Base zurück (Salze sind unlöslich in $CHCl_3$).

Doppelsalze.

Salzsaures Dimethylol-α-Picolin bildet sowohl mit Quecksilberchlorid als mit Platin- und Goldchlorid charakteristische Doppelsalze.

Quecksilberdoppelsalz. Ueber die Gewinnung desselben und seine Bedeutung für die Reindarstellung der Base ist früher schon alles nötige mitgeteilt worden. Reines Quecksilbersalz besteht aus farblosen, warzenförmig verwachsenen Kristallaggre-

gaten, deren Schmelzpunkt bei 161° liegt. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leicht in heissem; ähnlich verhält es sich zu Alkohol, aus dem es sich ebenfalls warzenförmig abscheidet.

Zur Analyse wurde Quecksilbersalz aus reinem Dimethylol dargestellt; etwa $^1/_2$ g des reinsten Salzes unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und in die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, bis die über dem schwarzen Niederschlag befindliche Lösung klar wurde (etwa $^1/_2$ stündiges Einleiten). Das Schwefelquecksilber wurde durch ein bei 110° getrocknetes Filter von bekanntem Gewicht filtriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und wieder bei 110° getrocknet bis zu konstantem Gewicht:

	g HgS d. s.	Hg %
I. 0,4402 g Salz lieferten	0,3390	66,40
II. 0,3630 g „ „	0,2803	66,56.

Nach Analogie mit dem Quecksilbersalz des Monomethylols[1]) wurde angenommen, dass sich 1 Mol Dimethylol mit 6 Molen Quecksilberchlorid zum Doppelsalz vereinigt hätte. Die Theorie erfordert für ein solches Salz:

$$(C_8H_{11}NO_2) \cdot HCl \cdot 6HgCl_2 : 66{,}14\ \%.$$

Die Ergebnisse bestätigen also die Vermutung.

Platindoppelsalz: Etwa 1 g der salzsauren Base wurde in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Platinchloridchlorwasserstoffsäurelösung (dem käuflichen Platinchlorid) versetzt. Die klare Lösung schied nach dem Einengen auf dem Wasserbade schlecht ausgebildete Kristalle aus, die mit einer Mischung von gleichem Volumen Alkohol und Wasser ausgewaschen wurden. — Das getrocknete, rötlich gelbe Salz war schon in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, löste sich aber selbst in heissem Alkohol fast nicht.

Daher wurden bei einem zweiten Versuche entsprechende Mengen von salzsaurer Base und Platinchlorid in alkoholischer

[1]) Nach A. Lipp, Privatmitteilung.

Lösung vereinigt; es resultierte ein braunes öliges Salz, welches beim Reiben mit dem Glasstab nach einer Weile erstarrte. Die gelbe kristallinische Masse wurde gut zerkleinert und durch Auswaschen mit absolutem Alkohol der Ueberschuss von Platinchlorid entfernt. Das Salz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwa der 3 fachen Menge Alkohol versetzt; das teilweise abgeschiedene Salz wurde durch Erwärmung wieder in Lösung gebracht. Beim Abkühlen im geschlossenen Kölbchen schieden sich prachtvolle rote Kriställchen von rhombischem Querschnitt ab. Dieselben wurden nach dem Abgiessen der Mutterlauge gut mit Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 138—39° unter Dunkelfärbung; Zersetzung fand bei 142° statt.

Die Analyse, bei welcher anfangs vorsichtig, später heftig im Porzellantiegel geglüht wurde, ergab:

		Pt	% Pt
I.	0,2631 g Salz lieferten	0,0724 g	= 27,52
II.	0,2197 g „ „	0,0600 g	= 27,31

Ein Salz der Platinchlorwasserstoffsäure, in welchem das Dimethylol als einwertige Base fungiert:

$(C_8H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ enthält theoretisch 27,11 %.

Königs und Happe hatten ein Chlorplatinat von dem Schmelzpunkt 144—45° erhalten.

Golddoppelsalz. Etwa $^1/_2$ g des Chlorhydrats wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit entsprechender Menge Goldchloridlösung versetzt. Das Salz schied sich zunächst in öligem Zustand ab, wurde aber nach wenigen Tagen im Exsikkator fest; beim Stehen an der Luft zerfloss das Salz. Diese unangenehme Eigenschaft musste auf einen Ueberschuss von Goldchlorid zurückgeführt werden, da reines Salz nicht zerfliesst, wie sich später herausstellte. Der Goldchloridgehalt kann nicht durch Alkohol, der auch das Doppelsalz löst, sondern nur durch wiederholtes Auswaschen mit relativ viel Aether entfernt werden.

In kaltem Wasser ist das Goldsalz mässig, in heissem leicht löslich; aus der wässrigen Lösung kristallisieren schöne quadra-

tische goldgelbe Blättchen. Das Lösen beim Umkristallisieren kann durch gelindes Erwärmen am Wasserbade beschleunigt werden, zuweilen fällt anfänglich öliges Salz nieder. Die Leichtlöslichkeit in Alkohol und Unlöslichkeit in Aether ist schon erwähnt worden. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes liegt bei 123—24°.

Zur Bestimmung des Goldgehalts wurde im gewogenen Porzellantiegel anfangs gelinde erwärmt, später heftig geglüht. Die Analyse zeigte, dass die Base mit einem Molekül Goldchlorwasserstoffsäure in Verbindung getreten war.

	Au	% Au
I. 0,1884 g Salz liefern	0,0754 g	= 40,02
II. 0,2072 g „ „	0,0828 g	= 39,96
	$C_8H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4$	= 39,84

Pikrat der Base.

Etwa 1 g der Base in alkoholischer Lösung wurde mit der entsprechenden Menge (1,5 g) Pikrinsäure, in Aether gelöst, vereinigt. Der ausfallende kristallinische Niederschlag wurde, da sich Alkohol als ungeeignet erwies, aus Essigester umkristallisiert. Die Gesamtmenge des Salzes wurde am Rückflusskühler in Lösung gebracht; aus der gelben Lösung wurden radialstrahlige Warzen abgeschieden, die noch ölhaltig waren. Gleichzeitig wurde 1 g der Base in konzentrierter alkoholischer Lösung mit 1,5 g Pikrinsäure, in Essigester gelöst, versetzt, der abgeschiedene Niederschlag durch Erwärmen wieder gelöst. Die beim Erkalten gebildeten, warzenförmig verwachsenen Kristalle wurden mit dem zuerst erhaltenen Produkt gemeinsam aus Essigester umkristallisiert, und erst durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation erhielt ich Kristalle, die ölfrei waren und bei 106,5—107,5° schmolzen. (Königs gibt den Schmelzpunkt 108—10° an.) Reines Pikrat stellt flache Prismen oder glänzend gelbe Nädelchen vor, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und mässig in Essigester lösen, unlöslich in Aether sind. Mit Wasser bildet das Salz leicht übersättigte Lösungen, aus denen das Pikrat nach längerem Stehen durch die ganze Masse hindurch erstarrt.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Verbrennung des mit fein gepulvertem Kupferoxyd gemischten Pikrats im Schiffchen vorgenommen.

I. 0,2073 g Pikrat gaben bei $\left.\begin{matrix}719\text{ mm}\\19^0\text{ C.}\end{matrix}\right\}$ 27,8 ccm N

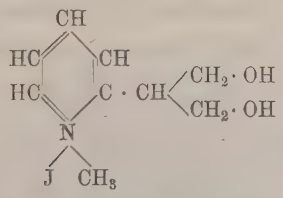
d. s. 14,59 %

II. 0,2035 g „ „ „ $\left.\begin{matrix}717\text{ mm}\\21^0\text{ C.}\end{matrix}\right\}$ 28,2 ccm d. s. 14,88 %

Berechnet für $C_8H_{11}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ 14,66 %

Als weiteres Charakteristikum für Pyridinderivate wurde das Vermögen, Stickstoffadditionsprodukte zu bilden, Jodmethyl anzulagern angeführt, indem das Stickstoffatom des Pyridinringes 5wertig wird. Die folgenden Erörterungen beweisen, dass sowohl ein Chlor- als ein Jodmethylat des Dimethylols existenzfähig ist.

Jodmethylat.



Zur Anlagerung von Jodmethyl wurden 5 g Base in etwa 12 g Methylalkohol gelöst und die Lösung in ein Erlenmeyerkölbchen gebracht, welches mittels doppelt durchbohrtem Kork einerseits mit einem Kugelhahntrichter, andrerseits mit einem schräg aufsteigenden Kühler verbunden war. Aus dem Hahntrichter liess ich 6 g Jodmethyl zufliessen, und da keine Selbsterwärmung der Flüssigkeit eintrat, wurde zur Vollendung der Reaktion 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Unverändertes Jodmethyl wurde darauf samt dem Lösungsmittel abdestilliert. Das Destillat trübte sich auf Zusatz von Wasser; es setzten sich jedoch nur wenige Tropfen Jodmethyl zu Boden, ein Zeichen dafür, dass Addition der Hauptmenge stattgefunden hatte.

Das erhaltene Dimethylol-α-Picolinjodmethylat stellt einen braunen Sirup dar, welcher auch nach längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nicht fest wurde. Der Jodgehalt konnte direkt mittels Silbernitratlösung nachgewiesen werden.

Da die chlormethylierte Base durch die Bildung von Doppelsalzen zur Charakterisierung besser geeignet schien, so wurde diese durch Digerieren mit Silberchlorid aus dem Jodmethylat dargestellt.

Chlormethylat.

Zur Chlorierung wurden 4,6 g Jodmethylat mit der doppelten Menge des berechneten Silberchlorids in einer Reibschale verrieben; nach längerem, etwa einstündigem Digerieren wurde dekantiert, filtriert und gut ausgewaschen und das Filtrat eingedampft. Jodgehalt konnte in dem resultierenden Sirup nicht mehr nachgewiesen werden, so dass die Umwandlung vollkommen zu nennen war.

Das Chlormethylat war ein fast farbloser Sirup, der ebenso wie das Jodmethylat sich leicht in Wasser und Alkohol löste und auch durch die Winterkälte nicht verfestigt wurde. Auch die

Ammoniumbase

ist im freien Zustande existenzfähig. Zum Zwecke der Darstellung wurden 2,8 g Chlormethylat mit entsprechender Menge Silberoxyd tüchtig verrieben, wobei ein eigentümlicher Geruch auftrat. Das von den Silbersalzen getrennte rotbraune Filtrat reagierte stark alkalisch; beim Abdampfen auf dem Wasserbade hinterblieb die freie Ammoniumbase in Form eines braunschwarzen Sirups, der in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich war. Beim stärkeren Erhitzen der Ammoniumbase wurden keine genügend charakterisierbaren Produkte erhalten.

Erfolgreicher war die Herstellung der Doppelsalze des Chlormethylats, und es gelang, wohl charakterisierte Quecksilber-, Platin- und Goldsalze zu gewinnen.

Quecksilbersalz.

In die klare, noch heisse Lösung von 4 g Quecksilberchlorid in etwa 50 ccm Wasser wurden 0,5 g der wässerigen Lösung

des Chlormethylats gegeben, wodurch sofort ein fein verteilter weisser Niederschlag auftrat, der sich beim Erkalten in Form kleinster, rhomboëderähnlicher Kriställchen absetzte. Aus den Mutterlaugen erhielt ich zunächst gelbliche Produkte, die durch Umkristallisieren aus heissem Wasser rein weisse, glänzende Kriställchen lieferten von dem Schmelzpunkte 152—54°.

Das Salz war in kaltem Wasser mässig, in heissem ziemlich leicht löslich; absoluter Alkohol löste es teilweise in der Wärme, teilweise wurde es unter Zersetzung schwarz; in Aether war es unlöslich. Die folgenden Analysen ergaben, dass eine Verbindung aus 1 Mol Chlormethylat mit 6 Molen Quecksilberchlorid vorliegt.

		Hg
I.	0,5298 g Salz gaben 0,4008 g HgS d. s.	65,24 %
II.	0,5465 g „ „ 0,4144 g HgS d. s.	65,54 %
	Berechnet für $C_9H_{14}NO_2Cl \cdot 6HgCl_2$	65,59 %

Platindoppelsalz.

1 g des sirupförmigen Chlormethylats wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen, dazu eine wässerige Lösung von gut 1,2 g Platinchlorid gefügt. Der anfangs entstehende Niederschlag wurde durch gelindes Erwärmen wieder in Lösung gebracht und von einem minimalen unlöslichen Rückstande filtriert. Beim Auswaschen schied sich ein feinpulveriger Niederschlag ab; daher wurde mit Wasser verdünnt, bis keine Trübung mehr sichtbar war. Von dem geringen, nicht weiter berücksichtigten Niederschlag wurde abfiltriert und die klare Lösung der Verdunstung im Exsikkator überlassen. Nach etwa 2 Tagen schieden sich prächtige tafelige bis kurz prismatische, durchsichtige, rote Kristalle ab. Die Mutterlauge trocknete im Exsikkator zu einem dicken, nicht fest werdenden Sirup ein. Durch Auswaschen eines noch vorhandenen Ueberschusses an Platinchlorid mit absolutem Alkohol wurde die Masse zähflüssig und lieferte aus wässeriger Lösung noch schöne Kristalle. Die vollständige Aufarbeitung der restierenden Mutterlauge gestaltet sich schwierig, da schliesslich die Neigung zur Kristallisation sehr gering wird.

Das unscharfe Schmelzen des Platinsalzes liess eine Wasserbestimmung rätlich erscheinen. Dazu wurde das lufttrockene Salz im Trockenschrank 2 Stunden lang der Temperatur 80—90° ausgesetzt bis zum Eintritt von konstantem Gewicht. Zwischen 90—105° nahm das Pulver nur mehr unwesentlich ab, über 110° war Schmelzen eingetreten und deutliche Zersetzung wahrnehmbar, schliesslich wurde zur Bestimmung des Platingehalts geglüht.

I. 0,2239 g Salz gaben nach 2stündigem Erhitzen auf 80—90°
einen Verlust von 0,0106 g = 4,73 % H_2O
nach dem Glühen blieben zurück 0,0555 g = 24,80 % Pt

II. 0,2112 g Salz gab unter denselben Bedingungen
einen Verlust von 0,0100 g = 4,71 % H_2O
Glührückstand 0,0491 g = 25,22 % Pt

Berechnet für $(C_9H_{14}NO_2)_2 \cdot PtCl_6 \cdot 2H_2O$ { 4,62 % H_2O / 25,00 % Pt

Damit war die Vermutung, dass ein kristallwasserhaltiges Platinsalz vorliegen möge, sicher gestellt; auch das unscharfe Schmelzen (83—150°) war damit erklärt. Die schön prismatischen, durchsichtigen Kristalle wurden nach längerem Aufbewahren im Exsikkator trüb, was wohl mit einem Wasserverlust zusammenhängt; an der Luft wurden sie jedoch nicht wieder klar. Das getrocknete Salz schmolz glatt bei 142—45°. Es scheint auch ein Salz mit einem Moleküle Kristallwasser zu existieren, da Warzen aus verwachsenen Tafeln erhalten wurden, die folgenden Platingehalt aufweisen. Trockenbestimmungen wurden nicht ausgeführt; das Salz wurde später nicht wieder erhalten.

		Pt
I.	0,2000 g Salz gaben 0,0509 g	= 25,45 %
II.	0,2261 g „ „ 0,0574 g	= 25,39 %
III.	0,1620 g „ „ 0,0408 g	= 25,20 %
Berechnet für $(C_9H_{14}NO_2)_2 \cdot PtCl_6 \cdot H_2O$		= 25,54 %

Golddoppelsalz.

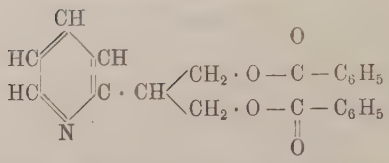
Wenige Tropfen der wässerigen Lösung von dem Chlormethylat wurden im Proberöhrchen mit Goldchloridlösung versetzt, wodurch Trübung der Lösung eintrat und sich ein braunes Oel zu Boden setzte. Beim Durcheinanderschütteln der Flüssigkeit erstarrte das Oel plötzlich; aus der trüben, darüber befindlichen Flüssigkeit fielen gleichzeitig glänzende Kriställchen nieder. Daher wurde etwa $^1/_2$ g des Sirups in wenig Wasser gelöst bei etwa 70° mit einer konzentrierten Lösung von etwa 1 g Goldchlorid versetzt; das abgeschiedene ölige Salz wurde durch gelindes Erwärmen wieder gelöst und die klare Lösung von einem geringen öligen Rückstand abgegossen. Nach abermaliger Trennung von einer geringen Menge öligen Produkts wurde aus der gelben Lösung ein aus glänzenden goldgelben Kriställchen bestehendes Salz abgeschieden. Das getrocknete Goldsalz stellt rechteckige bis quadratische Blättchen und Täfelchen dar, welche bei 97 bis 98° schmelzen, nachdem sie schon bei 94° allmählich zusammen sintern.

Löslichkeit in kaltem Wasser mässig, in der Wärme ziemlich gross; es ist ferner ziemlich leicht löslich in Alkohol.

		Analyse:	Au
I.	0,2040 g Salz	gaben 0,0793 g Au	d. s. 38,87 %
II.	0,2115 g „	„ 0,0825 g Au	d. s. 39,01 %
	Berechnet für	$C_9H_{14}NO_2 \cdot AuCl_4$	38,85 %

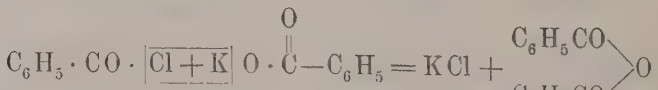
Aus bisherigen Versuchen geht genugsam hervor, dass das Dimethylol den Charakter eines Pyridinabkömmlings völlig bewahrt hat. Die im folgenden beschriebenen Benzoyl- und Acetylester zeigen anderseits seine Alkoholnatur.

Dibenzoylester.



3 g Dimethylol wurden nach der Methode von Schotten-Baumann mit der doppelten Menge des zur Reaktion nötigen Benzoylchlorids versetzt, darauf die theoretisch zur Bildung von Chlorkalium und benzoësaurem Kalium nötige Menge Kalilauge (1:10) zugegeben und tüchtig geschüttelt. Schliesslich wurde noch ein Ueberschuss von Kalilauge zugefügt, bis die Lösung auch nach längerem Stehen und Schütteln deutlich alkalisch reagierte. Die Flüssigkeit wurde dann längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt, wodurch der erst flockige bis teigige Niederschlag zur festen, filtrierbaren Masse erstarrte. Die abgegossene, stark alkalische Mutterlauge wurde mit wenig Benzoylchlorid nochmals geschüttelt und in der Kälte sich selbst überlassen, wodurch sich nochmals wenig festes Benzoylprodukt abschied. Die vereinigten Mengen des Esters wurden gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das gewonnene Produkt stellte eine gelbliche bis weisse, nierenförmige Masse dar von schwachem, angenehmem Geruch; es entliess beim Abpressen zwischen Filtrierpapier kein Oel. In Aether löste es sich mit weingelber Farbe: aus der Lösung schieden sich beim Verdunsten durchsichtige, tafelige bis prismatische Kristalle von dem Schmelzpunkt 90 bis 91° ab. Zurück blieb ein gelbes Oel, von dem die Kristalle durch Waschen mit wenig Aether leicht befreit werden konnten.

Das gelbe Oel selbst wurde als Benzoësäureanhydrid charakterisiert, dessen Entstehen chemisch folgendermassen erklärt werden kann:



Reiner Dibenzoylester stellt teils prächtige tafelige, teils fächerig verwachsene Kristalle von trapezoidem Querschnitt dar vom Schmelzpunkt 90—91°. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, ferner in Salzsäure (besonders konzentrierter); unlöslich endlich in Petroläther.

Analyse:

I. 0,1974 g gaben 7,6 ccm N bei $\begin{cases} 709{,}7 \text{ mm Dr.} \\ 19{,}5^\circ \text{ C.} \end{cases}$

II. 0,2120 g „ 0,5676 g CO_2 und 0,1057 g H_2O

III. 0,2052 g „ 0,5560 g CO_2 „ 0,1026 g H_2O

Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C % 73,13	—	73,02	73,40
H % 5,26	—	5,52	5,55
N % 3,88	4,13	—	—

Dass tatsächlich ein Ester der Base vorliegt, wurde durch Verseifen des letzteren durch Kochen mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,1) bewiesen. Dabei fand Spaltung in Säure und Alkohol statt. Aus der heissen Lösung kristallisierte beim Erkalten Benzoësäure in den schönsten Nädelchen und Blättchen von dem Schmelzpunkt 121—22°, das Chlorhydrat des Dimethylols konnte mit Hilfe des bei 138—39° schmelzenden Platindoppelsalzes charakterisiert werden. Auch durch Kochen mit Kalilauge findet Zersetzung statt. Der Benzoylester ist noch zur Salzbildung fähig. Der Versuch, ein kristallisiertes salzsaures Salz zu erhalten, führte zwar zu keinem positiven Ergebnis. Ich erhielt es als zähen gelblichen Sirup, der noch durch salzsaure Base verunreinigt war, da durch konzentrierte Salzsäure schon in der Kälte Zersetzung stattgefunden hatte.

Erfolgreicher war die Darstellung eines Platindoppelsalzes. $^1/_2$ g reinen Esters wurde in möglichst wenig eines Gemisches von gleichem Volumen rauchender Salzsäure und Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von $^1/_2$ g käuflichem Platin-

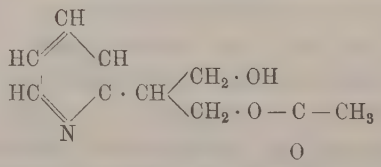
chlorid versetzt. Der ausfallende hellgelbe, sich zusammenballende Niederschlag wurde mit dem Lösungsgemisch gut digeriert, abgesaugt und ausgewaschen. Durch Umkristallisieren aus verdünntem heissem Alkohol erhielt ich das Salz in seideglänzenden, rötlich gelben Blättchen, die an Katzengold (Glimmerschüppchen) erinnern. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt zwischen 112—14°. Das Verhalten zu verschiedenen Lösungsmitteln erscheint sehr interessant. Sowohl in absolutem Alkohol als in Wasser ist es unlöslich; durch letzteres wird es zersetzt. Es löst sich aber wohl in verdünntem Alkohol, namentlich bei geringem Erwärmen.

	Analyse:	Pt
I.	0,2014 g Salz liefern 0,0345 g d. s.	17,13 %
II.	0,2032 g „ „ 0,0352 g d. s.	17,32 %
Berechnet für	$[C_8H_9N(C_6H_5CO)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$	17,14 %

Die Bildung eines Dibenzoylesters bestätigt die durch den Namen Dimethylol ausgesprochenen Eigenschaften eines zweiwertigen Alkohols. Unter geeigneten Bedingungen muss es wohl möglich sein, nur eine Hydroxylgruppe dieses Glycols durch einen Säurerest zu ersetzen. In der Tat gelang es, in das Molekül eine einzige Acetylgruppe einzuführen und einen

Monoacetylester

herzustellen.



5 g trockenen Chlorhydrats der Base wurden mit der $1^1/_2$ fachen Menge des berechneten Acetylchlorids versetzt. Wegen der grossen Differenz der spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten fand Mischung erst nach kräftigem Schütteln statt, wobei gleichzeitig unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung Reaktion stattfand. Nach einstündigem Stehen wurde die sirupartige Masse zur Entfernung des Ueberschusses an Säurechlorid und der gebildeten Salzsäure mit einer konzentrierten Pattaschelösung durch-

geschüttelt und die Lösung schliesslich zur Abscheidung des Esters mit Pottasche übersättigt. Das an die Oberfläche der Flüssigkeit steigende Oel wurde mit Aether extrahiert, der ätherische Auszug mit frisch geglühter Pottasche scharf getrocknet und daraus durch Abdestillieren des Aethers etwa 5 g einer fast farb- und geruchlosen öligen Flüssigkeit gewonnen.

Auch nach langem Stehen im Exsikkator und nach dem Abkühlen durch eine Kältemischung (Eis + Kochsalz) wurde der Acetylester nicht fest. Das Oel mischte sich mit Wasser nicht, löste sich aber infolge seiner noch basischen Eigenschaften in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure unter gelinder Selbsterwärmung.

H_2O CO_2

I. 0,2115 g des Oels gaben 0,1307 g und 0,4814 g

II. 0,2317 g „ „ „ 16,4 ccm N bei $\begin{cases} 714 \text{ mm} \\ 25^0 \text{ C.} \end{cases}$

Berechnet	Gefunden I.	II.
C % 61,50	61,93	—
H % 6,67	6,86	—
N % 7,64	—	7,32

Zur weiteren Charakterisierung des Monoacetylesters diente dessen Platindoppelsalz: 0,6 g des acetylierten Produkts wurden direkt mit einer konzentrierten Lösung von 0,7 g Platinchlorid versetzt unter Vermeidung jeder Erwärmung. Nach kurzer Zeit schied sich aus der gelben Lösung namentlich beim Durchrühren mit dem Glasstab ein schön kristallinischer Niederschlag in geringer Menge ab, der zuerst mit einigen Tropfen Wasser, dann mit verdünntem, schliesslich mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen erzielte ich orange gefärbte harte Kriställchen von dem Schmelzpunkt 110—12°.

Aus den Mutterlaugen fiel schon durch Zusatz der alkoholischen Waschflüssigkeit und namentlich nach dem Zufügen weiteren Alkohols ein voluminöser, hellgelber, aus feinsten Nädelchen bestehender Niederschlag aus; die getrockneten Kriställchen

begannen bei 150° zusammen zu sintern und erst bei 155 bis 157° vollständig zu schmelzen. Aus den Endmutterlaugen erhielt ich Kristalle von dem Schmelzpunkt 139—42°.

Die verschiedenen Schmelzpunkte der entstandenen Salze wiesen auf einen Gehalt an Kristallwasser hin, daher wurde zunächst der Wassergehalt bestimmt.

I. Hauptmenge des Salzes, Schmelzpunkt 155°.

a) 0,2131 g Substanz gaben beim Trocknen bei 105—10°
0,0066 g = 2,62% Verl.
Glührückstand 0,0511 g = 23,98% Pt
b) 0,2053 g unter gleicher Bedingung 0,0045 g = 2,19% Verl.
zurückblieb 0,0492 g = 24,16% Pt
c) 0,1908 g 0,0029 g = 1,52% Verl.
und 0,0455 g = 23,82% Pt

Berechnet für $(C_{10}H_{13}NO_3)_2H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ { 2,22% H_2O / 24,13% Pt

Demnach liegt ein Platinsalz des Monoacetylesters vor, welches ein Mol Kristallwasser enthält.

Zu erwähnen ist noch, dass unter veränderten Versuchsbedingungen wahrscheinlich der Diacetylester der Base entsteht. Lässt man Acetylchlorid in ziemlich grossem Ueberschuss unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf das Dimethylol einwirken, so resultiert bei gleicher Behandlung wie vorher ein eigentümlich riechender Ester, der durch sein Platinsalz charakterisiert wurde, da die Elementaranalyse des Esters unbrauchbare Resultate lieferte.

Das Platindoppelsalz, welches in der gleichen Weise wie früher jenes des Monoacetylprodukts hergestellt wurde, stellt schöne hellorange gefärbte kleine Kriställchen dar; die Hauptmenge des Salzes schmolz bei 105—10°; aus den Mutterlaugen entstand ein solches vom Schmelzpunkt 110—23°.

I. Hauptmenge des Salzes, Schmelzpunkt 105—10°.

0,2200 g Salz lieferten 0,0480 g d. s. 21,82% Pt

II. Salz vom Schmelzpunkt 110—23°.

0,2036 g Salz gaben auf 95° erwärmt 0,0096 g d.s. 4,76% Verl.
Glührückstand 0,0437 g d.s. 21,47% Pt

Berechnet für $(C_{12}H_{15}NO_4)_2 \cdot H_2PtCl_6$ $\begin{cases} 1\,H_2O \begin{cases} 1{,}88\%\ H_2O \\ 21{,}62\%\ Pt \end{cases} \\ 2\,H_2O \begin{cases} 3{,}91\%\ H_2O \\ 21{,}19\%\ Pt \end{cases} \end{cases}$

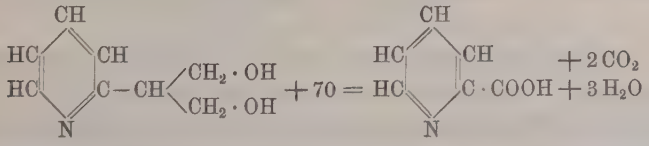
demnach läge ein Salz mit 2 Mol H_2O vor.

Mit der Herstellung des Dibenzoyl- und Monoacetylesters ist der Beweis für die Alkoholnatur des Dimethylols erbracht; es erübrigt noch, die Stellung der charakteristischen Hydroxylgruppen sicher ausfindig zu machen.

Die Bildungsweise des Dimethylols erlaubt nach Analogie mit ähnlichen Reaktionen die Schlussfolgerung, dass es wohl das zweite Wasserstoffatom der reaktionsfähigen Methylgruppe im Picolin sein wird, welches durch Kondensation mit Formaldehyd die Gruppe CH_2OH liefert. Befinden sich nun die beiden Karbinolgruppen in der Seitenkette, so muss durch Wegoxydation derselben eine 1basische Säure entstehen, im vorliegenden Falle α-Picolinsäure. Würde eine der CH_2OH-Gruppen sich im Pyridinkern befinden, so müsste sich dies durch die Bildung einer 2basischen Säure zu erkennen geben.

Oxydation mit $KMnO_4$.

Zur Aufklärung der Konstitution wurde zunächst mittels Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Die Oxydation sollte im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen.



Dementsprechend wurden 5 g reiner Base in 100 ccm Wasser gelöst, darauf mit 24 g $KMnO_4$ in 5%iger Lösung allmählich versetzt unter gleichzeitiger Kühlung mit kaltem Wasser. Die Entfärbung ging fast momentan vor sich, nachdem einmal die

Reaktion eingeleitet war. Ein geringer Ueberschuss von $KMnO_4$, den die bleibende Rotfärbung anzeigte, und der beim Kochen auf dem Wasserbade nicht verschwand, wurde durch Zusatz weniger Tropfen Alkohol beseitigt. Hierauf wurde vom gebildeten Braunstein abgesaugt, dieser wiederholt mit Wasser ausgekocht, Filtrat mit Waschwasser vereinigt und nach dem vorsichtigen Neutralisieren mit Schwefelsäure (1:5) eingedampft. Der grauweisse Rückstand wurde wiederholt mit warmem Alkohol ausgelaugt und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdampft.

Der das Kaliumsalz der Picolinsäure enthaltende Rückstand wurde in wenig warmes Wasser aufgenommen und die klare, braungefärbte Lösung bei einer Temperatur von circa 70° mit Kupferacetatlösung gefällt, wodurch schön violette, seidenglänzende Nädelchen ausfallen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser nachgewaschen.

Das gebildete Kupfersalz wurde aus heissem Wasser umkristallisiert. Ich erzielte prächtig violblaue grosse Nadeln, die getrocknet nicht unzersetzt schmolzen. Das Salz wurde einerseits durch die genannten physikalischen Eigenschaften, anderseits durch die folgenden Analysen als picolinsaures Kupfer erkannt.

Das bei 110° getrocknete Salz (erst bei 110° wasserfrei) wurde vorsichtig im Porzellantiegel geglüht, darauf das Glühprodukt mit Salpetersäure befeuchtet und diese am Wasserbade verdampft. Abermaliges Glühen bis zur Konstanz des Gewichts führte zu folgenden Resultaten:

		CuO	% Cu
I.	0,2436 g Substanz lieferten	0,0622 g	d. s. 20,67
II.	0,2773 g „ „	0,0708 g	d. s. 20,66
	Berechnet für	$(C_6H_4NO_2)_2Cu$	20,67

Die Endmutterlaugen des picolinsauren Kupfers wurden stark eingedampft, ohne dass weitere Kristallausscheidung erfolgte. Die wiederum verdünnte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelkupfer abfiltriert, Filtrat samt Waschwasser zur Trockne eingedampft. Der braungefärbte Rückstand verkohlte beim Erhitzen im Glührörchen, so dass also neben Kaliumacetat noch das Salz einer anderen organischen Säure vorhanden sein

musste. Die Lösung wurde daher mit Salzsäure abgedampft und das eventuell entstandene salzsaure Salz der unbekannten Säure mittels Alkohol ausgelaugt. Der Rückstand verkohlte beim Erhitzen nicht mehr. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich teilweise bräunlich gefärbte, teilweise glasglänzende, harte, beim Erwärmen schwer zersetzbare Kriställchen ab (Nädelchen). Mittels Silbernitratlösung konstatierte ich den Chlorgehalt der Nädelchen, zur weiteren Untersuchung war das Material nicht hinreichend. Es handelt sich auch nur um ein unwesentliches Nebenprodukt.

Eine zweite Hälfte des schön kristallisierten Kupfersalzes wurde zur Herstellung der freien Picolinsäure in siedend heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der zu fein verteilte Niederschlag setzte sich nicht zu Boden und wurde nach Weidels[1]) Vorschlag einige Zeit mit Tierkohle gekocht, wodurch derselbe filtrierbar wurde. Darauf wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat eingedampft bis zur Trockne. Die Säure wurde aus wenig heissem Wasser (unter Anwendung von Tierkohle zur Entfärbung) umkristallisiert. Es resultierte ein nadeliges, fast rein weisses Aggregat, welches bei 130° zu schmelzen begann und bei 133° völlig geschmolzen war (Weidel gibt als Schmelzpunkt der Picolinsäure 134,5—136° an).

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurde schliesslich noch das Platindoppelsalz hergestellt, welches in Form charakteristischer, prächtig orange gefärbter Kristalle des mkl. Systems erhalten wurde.

Das Salz zersetzt sich ohne zu schmelzen; nach dem Trocknen bei 110° (bei gew. Temperatur 2 Mol H_2O) und Glühen ergaben

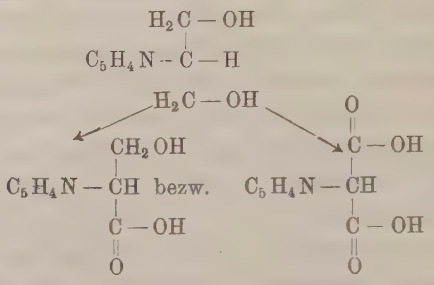
0,2353 g Substanz 0,0696 g = 29,60% Pt

Berechnet für $(C_6H_5N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ = 29,72% Pt

Damit ist der Beweis geliefert, dass die primären Alkoholgruppen in der Seitenkette sich vorfinden. Wir können die Base demnach als ein Derivat des Trimethylenglycols auffassen, und eine gemässigte Oxydation, durch welche die Karbinolgruppe in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12. 1993 (1879).

die Karboxylgruppe überginge, müsste zu interessanten 1 – 2 basischen Säuren führen, die wir uns von der Aethylenmilchsäure bezw. Malonsäure abgeleitet denken könnten.



Zu diesem Behufe versuchte ich die folgende

Oxydation mit Chromsäure.

Zunächst wurde der Versuch gemacht, durch Anwendung der entsprechenden Mengen Chromsäure in schwefelsaurer Lösung nur eine Alkoholgruppe zu oxydieren. Die Untersuchung zeigte jedoch bald, dass die Reaktion nicht im gewünschten Sinne verlaufen war, und dass durch die unzureichende Menge des Oxydationsmittels nur ein Teil der Base oxydiert wurde. Die resultierenden Produkte waren die gleichen wie im folgenden neuen Versuch, bei dem die Menge der Chromsäure und Schwefelsäure verdoppelt wurde, wodurch also eine zweibasische Säure der Seitenkette entstehen sollte.

5 g Base wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 106 g Schwefelsäure (1:5) versetzt; zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 10 g CrO_3 in 40 ccm Wasser unter gleichzeitiger Kühlung durch kaltes Wasser allmählich zugefügt. Einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade führte die Reaktion zu Ende; dabei löste sich ein anfänglich entstandener geringer flockiger Niederschlag (chromsaure Base?) wieder. Die grüne Lösung wurde in einer grossen Porzellanschale stark verdünnt, darauf durch einen ziemlich grossen Ueberschuss von Barytwasser (75 g statt 64 g) das schwefelsaure Chrom heiss gefällt, bis die Reaktion deutlich alkalisch bleibt. Der ausfallende

grüne Schlamm wird durch wenige Minuten langes Kochen leichter filtrierbar, das Auswaschen wird am besten durch mehrmaliges Dekantieren mit heissem Wasser erleichtert. Dem Absaugen folgte ein Konzentrieren und darauf das Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Kochen zur Zersetzung des Bikarbonats und Filtrieren des entstandenen Bariumkarbonats. Schliesslich wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der resultierende bräunlich gefärbte feste Rückstand wurde mit Chloroform ausgelaugt, dabei gingen die färbenden Bestandteile und etwa unveränderte Base in Lösung. In dem Chloroformauszug konnten unwesentliche Mengen unveränderter Base mit Hilfe des Platinsalzes nachgewiesen werden. Das nach dem tüchtigen Auswaschen mit Chloroform hinterbleibende graue Pulver wurde in wenig Wasser aufgenommen; die rotbraune Lösung reagierte alkalisch (Kohlensäure brachte jedoch keine Trübung mehr hervor). Eine Probe der Lösung, mit Silbernitrat versetzt, ergab schon in der Kälte einen schleimigen Niederschlag, welcher auf die Anwesenheit von Picolinsäure hindeutet. Beim Erwärmen trat deutliche Schwärzung durch abgeschiedenes Silber ein; nach einigem Stehen erhielt ich sogar einen schönen Silberspiegel, alles charakteristische Anzeichen für das Vorhandensein von Ameisensäure. Nachdem ich experimentell festgestellt hatte, dass Picolinsäure ziemlich schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, versetzte ich die Lösung der Bariumsalze in der Siedehitze mit möglichst wenig überschüssiger Schwefelsäure und destillierte das Filtrat mit Wasserdampf.

Die ersten 100 ccm des stark sauer reagierenden Destillats wurden mit Barytwasser neutralisiert, eingedampft und der Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade erhielt ich einen aus farblosen Nadeln bestehenden kristallinischen Rückstand und durch Umkristallisieren desselben aus wenig heissem Wasser resultierten glänzende, farblose flache Prismen. Eine Probe der Lösung, mit Quecksilberchlorid erwärmt, gab sofort einen kräftigen, weissen Niederschlag; durch Behandeln mit Silbernitratlösung erzielte ich einen schönen Silberspiegel. Die Anwesenheit von Ameisen-

säure wurde endlich durch die folgenden Analysen des kristallisierten Bariumsalzes bestätigt. Durch vorsichtiges Glühen des trockenen Salzes, nachheriges Befeuchten mit Ammoniumkarbonat, Abdampfen und abermaliges Glühen bis zur Gewichtskonstanz erhielt ich aus

			% Ba
I.	0,2075 g Salz	0,1788 g $BaCO_3$ d. s.	60,10
II.	0,2179 g „	0,1884 g $BaCO_3$ d. s.	60,13
		Berechnet für $Ba(CHO_2)_2$	60,42

Die bei der Destillation mit Wasserdampf hinterbliebene Lösung wurde in der Kochhitze mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenen Kupferkarbonat unvollkommen neutralisiert, wodurch ein kristallinischer, blauer Niederschlag zu Boden fiel, von dem abgegossen wurde. Der entstandene Niederschlag, dem Aussehen nach picolinsaures Kupfer, wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und die violetten Kristalle zur Analyse verwendet. Die Mutterlauge wurde durch einen Ueberschuss von Kupferkarbonat vollkommen neutralisiert und nach dem Filtrieren des überschüssigen Karbonats durch Eindampfen eine weitere geringe Menge von Kupferpikolat gewonnen. Nach der ausgeführten Kupferbestimmung lag tatsächlich picolinsaures Kupfer vor.

			CuO	Cu
I.	0,1996 g Salz	gaben	0,0503 g d. s.	20,64 %
II.	0,2032 g „	„	0,0515 g d. s.	20,30 %
			theoretisch	20,67 %

Aus der Endmutterlauge des Kupferpikolats wurde noch Ameisensäure in bedeutender Menge isoliert; daneben war auch noch Schwefelsäure, welche durch die Ausfällung des Bariums in die Lösung gelangt war, vorhanden.

Die Oxydation verläuft also nicht in dem gewünschten Sinne. Die Karbinolgruppen werden zwar in Karboxylgruppen übergeführt, bleiben aber nicht mit dem Picolinrest in Verbindung, sondern werden als Ameisensäure abgespalten, während nebenbei Picolinsäure entsteht und ein Teil der Base unverändert

bleibt. Interessanter Weise werden gleichsam die ursprünglichen Komponenten des Dimethylols in Form ihrer Oxydationsprodukte, der Picolinsäure und Ameisensäure, zurückgebildet.

Methenmethylol-α-Picolin.

Im Laufe der Untersuchungen über das Dimethylol-α-Picolin stiess ich verschiedentlich auf einen interessanten Körper, der im folgenden abgehandelt werden soll.

Bei dem Versuch, das Dimethylol durch Destillation im Vakuum rein darzustellen, erhielt ich ein fast farbloses Oel, zu dessen Charakterisierung das Platinsalz dienen sollte. Die vermeintliche Base lieferte jedoch ein Salz, welches in keiner Weise mit dem früher gewonnenen übereinstimmte; ihre Elementaranalyse ergab einen bedeutend höheren Gehalt an Kohlenstoff, einen geringeren an Wasserstoff. Die Vermutung lag daher nahe, dass bei der Destillation der Base Wasserabspaltung stattgefunden habe, und in der Tat stimmte der Platingehalt des Salzes mit dem theoretisch berechneten Werte für das Chlorplatinat eines Anhydrodimethylols überein. Die Herstellung weiterer Doppelsalze bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung und schliesslich gelang es auch, die Anhydrobase rein und wasserfrei zu erhalten.

Zunächst mag auf die Darstellung des Anhydrodimethylols eingegangen werden. Zur Destillation der bis dahin nur flüssig erhaltenen Base dienten zwei gewöhnliche Fraktionierkölbchen, die luftdicht miteinander verbunden waren. Das eigentliche Destillationskölbchen wurde mit Thermometer und Kappillarrohr versehen, das als Vorlage dienende mit verkürztem Quecksilberbarometer und Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt. Beim langsamen Evakuieren trat zunächst durch Verdampfen von noch vorhandenem Chloroform starkes Schäumen ein, bei einem Druck von 12—11 mm und einer Temperatur von 140° begann die Flüssigkeit zu sieden; das zwischen 140—70° Uebergehende wurde als Vorlauf gesammelt und nach dem Wechsel der Vorlage zwischen 170—77° die Hauptmenge des Destillats aufge-

fangen. Der hinterbleibende braunschwarze zähe Rückstand von brenzlichem Geruch blieb unberücksichtigt.

Bei einer später wiederholten Destillation fester Base reichte im Gegensatz zum vorigen Versuch das Thermometer nur bis unterhalb des Ansatzrohrs des Fraktionierkölbchens, weshalb etwas andere Temperaturen beobachtet wurden. Bei einem Druck von 12—10 mm trat Sieden bei 120° ein, die Hauptmenge ging zwischen 135—40° über; die Ausbeute des nicht mehr getrennt gesammelten Destillats betrug $6\frac{1}{2}-7$ g für 10 g fester Base. Bei Anwendung fester trockener Base konnte man das abgespaltene Wasser in Form eines feinen Beschlags von Wassertröpfchen in der Vorlage wahrnehmen. Es erschien daher sehr begreiflich, dass die Elementaranalyse des im Exsikkator getrockneten Oels ein Minus an Wasser, ein Plus an Kohlensäure ergeben hatte. Zur Reinigung von etwa vorhandener Base wurde die Anhydrobase in Aether gelöst; aus der milchig getrübten Lösung setzte sich nach etwa 12stündigem Stehen ein geringer bräunlich gefärbter Bodensatz ab, von dem abgegossen wurde. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit frisch geglühter Pottasche getrocknet; es resultierte jedoch noch immer kein völlig wasserfreies Produkt. Schliesslich führte ein Trocknen der ätherischen Lösung des Anhydrids durch ein etwa erbsengrosses Stück Natrium zum Ziele. Nach 12stündigem Stehen mit demselben, wodurch eine mässige, aber lange andauernde Gasentwickelung verursacht wurde, filtrierte ich von dem braunen Rückstande ab und destillierte den Aether ab. Das mehrere Tage im Exsikkator aufbewahrte Anhydrodimethylol ergab endlich bei der Analyse brauchbare Resultate.

Analyse:

I. 0,3002 g Substanz gaben 0,1881 g H_2O und 0,7747 g CO_2
II. 0,2130 g „ „ 0,1335 g H_2O „ 0,5430 g CO_2
III. 0,1886 g „ „ 17,8 ccm N bei { 725 mm / 24° C.
IV. 0,2088 g „ „ 19,5 ccm N „ { 730 mm / 24° C.

Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C % 71,11	70,69	70,30	—	—
H % 6,67	6,96	6,96	—	—
N % 10,30	—	—	10,13	10,35

Die Anhydrobase stellt ein hellgelbes, ziemlich schwerflüssiges Oel dar, welches durch Abkühlung nicht verfestigt werden konnte, an feuchter Luft ist es hygroskopisch, ferner etwas flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur. Das Oel löst sich leicht in Wasser, die Lösung wirkt nicht auf Curcuma, bläut jedoch rotes Lackmuspapier deutlich. Das Anhydrodimethylol ist also stärker basisch als das Dimethylol. Das erscheint wohl begreiflich, wenn wir daran denken, dass die negativen Hydroxylgruppen den basischen Charakter etwas schwächen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Anhydrobase die Fähigkeit bewahrt hat, Salze zu bilden.

Chlorhydrat des Anhydrodimethylols.

Zu 1,23 g reiner Anhydrobase wurde die berechnete Menge Salzsäure (0,32 g als $^1/_2$ normaler Salzsäure) zugefügt und auf dem Wasserbade abgedampft, wodurch ein festes Salz resultierte. Beim Wiederaufnehmen in wenig Wasser und Verdunstenlassen der Lösungen erhielt ich ein aus verwachsenen, glänzenden Täfelchen bestehendes Salz, welches vollkommen luftbeständig war. In absolutem Alkohol war es in der Kälte mässig, leicht in der Wärme löslich. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich farblose, harte Täfelchen vom Schmelzpunkt 131—32°, deren Unlöslichkeit in Aether noch zu erwähnen ist.

Eine Bestimmung des Chlorgehalts durch Fällen mit Silbernitrat in wässeriger, mit Salpetersäure angesäuerter Lösung lieferte die folgenden Resultate.

I. 0,2319 g gaben 0,1918 g AgCl d. s. 20,47 % Cl
II. 0,2772 g „ 0,2294 g AgCl d. s. 20,44 % Cl
Berechnet für $\left.\begin{matrix}(C_8H_{11}NO_2—H_2O)\\ C_8H_9NO\end{matrix}\right\}$ HCl 20,69 % Cl

Zur Prüfung auf die Beständigkeit des Chlorhydrats gegenüber Salzsäure wurden etwa $^1/_2$ g des Salzes mit 10 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,1) am aufsteigenden Kühler zwei Stunden lang gekocht. Beim Abdampfen der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade hinterblieb das feste Salz, welches aus absolutem Alkohol umkristallisiert Kristalle von dem Schmelzpunkt 129—30° lieferte.

Also war eine Rückverwandlung in salzsaurer Base nicht eingetreten, ein Verhalten, welches zur Aufklärung der Konstitution von Bedeutung ist.

Doppelsalze des Anhydrodimethylols.

Quecksilbersalz · $C_8H_9NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$.

0,4 g des Destillats wurden in wenig heissem Wasser aufgenommen, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dazu die klare Lösung von 4,25 g Quecksilberchlorid (berechnete Menge) gefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit wurde ein rein weisses Salz in kleinen, zu Warzen verwachsenen Kriställchen abgeschieden. Die Mutterlauge lieferte noch eine weitere geringere Ausbeute des bei 176—77° schmelzenden Salzes, welches bei der Analyse ergab

		HgS	Hg
I.	0,5570 g Substanz lieferten	0,4323 g	= 66,63 %
II.	0,5369 g „ „	0,4189 g	= 66,97 %
III.	0,5456 g „ „	0,4258 g	= 66,99 %
	Berechnet für $C_8H_9NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$		= 66,82 %

Interessant gestaltete sich ein Versuch, das vorliegende Quecksilberdoppelsalz in dasjenige des Dimethylols überzuführen. Durch $^1/_2$stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade kristallisierten nach einigem Stehen radialstrahlige, an Eisblumen erinnernde Aggregate, teilweise lange, farblose Nadeln von dem Schmelzpunkt 125—31° heraus. Schliesslich erstarrte die Mutterlauge völlig zu filzig verwachsenen Nädelchen vom Schmelzpunkt 121—23°. Uebergang in das Salz des Dimethylols hatte also nicht stattgefunden, wohl

aber trat eine Veränderung ein, die jedoch bisher nicht aufgeklärt wurde.

Platindoppelsalz $(C_8H_9NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Zur salzsauren Lösung von 1,2 g Anhydrobase fügte ich etwa 1,4 g H_2PtCl_6 in alkoholischer Lösung, worauf ein orange gefärbter Niederschlag ausfiel, welcher durch möglichst wenig heisses Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Aus der klaren, rötlich gefärbten Lösung schieden sich schöne rote Kriställchen ab, welche nicht unzersetzt schmelzen. Zersetzung beginnt bei 170° unter Bräunung der Kristalle und später Gasentwickelung.

Das Platinsalz besteht aus kleinen, lebhaft glänzenden schiefen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, aber ziemlich leicht löslich in heissem sind; ferner ist die Unlöslichkeit in Alkohol und Aether hervorzuheben. Durch vorsichtiges Glühen erzielte ich folgende Resultate:

		Pt
I.	0,2008 g Salz gaben 0,0570 g d. s.	28,74 %
II.	0,2012 g „ „ 0,0583 g d. s.	28,98 %
	Berechnet für ein Salz der H_2PtCl_6	28,78 %

Zur eventuellen Ueberführung in das Salz des Dimethylols wurde es mit verdünnter Salzsäure am aufsteigenden Kühler gekocht; der Schmelzpunkt des Salzes war nach einmaligem Umkristallisieren unverändert geblieben; also war keine Zusetzung eingetreten.

Golddoppelsalz $C_8H_9NO \cdot HAuCl_4$.

1 g Anhydrodimethylol wurde in 15 ccm Wasser gelöst und mit konzentrierter wässeriger Lösung von 2,6 g $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ bei einer Temperatur von etwa 70° versetzt. Der bei Zusatz des ersten Tropfens ausfallende geringe blauschwarze Niederschlag bestand aus fein verteiltem Gold, welches wohl durch die reduzierende Wirkung einer Verunreinigung der Anhydrobase gebildet worden war. Durch weiteres Zufügen von Goldchlorid zur abgegossenen Lösung erfolgte ein gelber Niederschlag, der beim

Erwärmen auf dem Wasserbade bis auf einen geringen, öligen, später erstarrenden Rückstand in Lösung ging. Aus der erkalteten Lösung wurden glänzende, goldgelbe Kriställchen abgeschieden; auch die Mutterlauge lieferte noch einiges Salz neben unwesentlichen goldhaltigen Rückständen. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhielt ich relativ grosse, glänzende, rhombische Blättchen von dem Schmelzpunkt 125°; völliges, klares Schmelzen trat erst bei 131—32° ein. Das Salz ist in Wasser nur mässig löslich, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Durch einstündiges Kochen mit Salzsäure verändert sich das Salz nicht wesentlich.

	Analyse:	Au
I. 0,2082 g Salz	gaben 0,0868 g	d. s. 41,69%
II. 0,2172 g „	„ 0,0908 g	d. s. 41,80%
		Berechnet 41,48%

Pikrat des Methenmethylols $C_8H_9NO \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Zur Darstellung des Pikrats wurden berechnete Mengen Pikrinsäure zur Anhydrobase, beide in ätherischer Lösung, gefügt; der direkt ausfallende und sich absetzende Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen und aus Essigester umkristallisiert.

Ich erhielt büschelig verwachsene Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 106—108°. Die Löslichkeitsverhältnisse waren denen des Dimethylolpikrats ganz ähnlich; das Pikrat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, weniger leicht in Essigester.

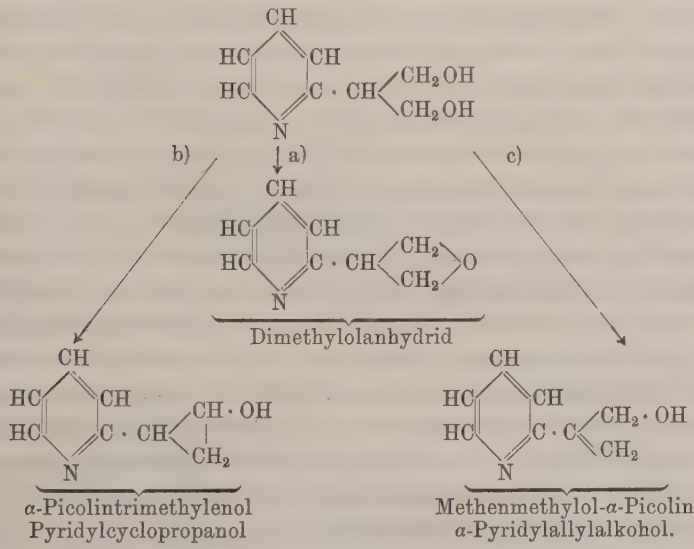
Die Stickstoffbestimmung ergab

I. 0,2013 g Substanz 28 ccm N bei $\begin{cases} t = 19°\,C \\ b = 726\ mm \end{cases}$

II. 0,2020 g „ 28,5 ccm N bei $\begin{cases} t = 19{,}5°\,C \\ b = 727\ mm \end{cases}$

Berechnet	Gefunden	I.	II.
N 15,39%		15,33% und	15,32%

Durch die vorangegangenen Untersuchungen ist die empirische Zusammensetzung des bei der Destillation der Base erhaltenen öligen Produkts sichergestellt. Es steht fest, dass die Neue Base sich durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser von dem Dimethylol unterscheidet. Auch die Konstitution wird durch die Bildungsweise auf dreierlei Formen beschränkt. Durch Wasserabspaltung können wir uns aus dem Dimethylol-α-Picolin folgende drei Körper entstanden denken:



a) Am einfachsten erscheint es, eine Anhydridbildung anzunehmen, existieren doch auch die Anhydride der diprimären Glycole. Bei eingehender Betrachtung erscheint jedoch diese zuerst aufgestellte Konstitution recht zweifelhaft. Es gelingt nicht, durch Erhitzen aus einem β-Propylenglycol das entsprechende Anhydrid zu gewinnen. Besonders spricht aber das Verhalten des salzsauren Anhydrodimethylols beim Kochen mit Salzsäure gegen die Annahme einer oxydartigen Bindung, weil dabei Aufspaltung hätte eintreten müssen. Aus dieser zunächstliegenden Annahme, dass ein Glycolanhydrid vorliege, entspringen auch einige später erwähnte Versuche, auf anderem Wege zu dem Produkt zu gelangen.

b) Auch gegen die Annahme einer Ringbildung, wie sie der zweiten Formel zu grunde liegt, sprechen gewichtige Bedenken. Aus einem Trimethylenglycol entsteht durch blosses Erhitzen wohl kaum ein Kohlenstoff-Dreiring. Die Bildung eines solchen erfolgt nach der Bayer'schen Spannungstheorie nur schwer und unter besonders günstigen Bedingungen, wie sie durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Pyridingruppe wohl kaum gegeben sind.

c) Es bleibt also nur noch die in dritter Linie aufgestellte Formel übrig, nach welcher der entstandene Körper als α-Picolylmethenmethylol oder als Derivat des Allylalkohols aufzufassen ist. Diese Konstitution gibt uns in der Tat ein Bild, aus dem die bereits bekannten Eigenschaften der Anhydrobase ungezwungen herausgelesen werden können. Die Flüchtigkeit, durch welche es sich zunächst von der Base unterscheidet, scheint durch einen Vergleich mit dem ähnlichen Picolylmonomethylol erklärlich; auch die etwas stärkere Basizität sowie die Löslichkeit in Aether erklärt sich durch den Wegfall eines der negativen Hydroxyle.

Ist diese Annahme richtig, so muss es gelingen, einerseits die Kohlenstoffdoppelbindung, andrerseits die Natur eines monovalenten Alkohols nachzuweisen. Der Beweis der Doppelbindung gelang vollständig. Brom wurde in ziemlicher Menge momentan verschluckt; Kaliumpermanganat wurde sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sofort entfärbt.

Zu einem Ester, der die Alkoholnatur demonstrieren soll, gelangte ich bei den folgenden Versuchen, das Anhydrodimethylol auf anderem Wege darzustellen. Die ersten Experimente, denen die Annahme eines Anhydrids zu grunde lag, bestanden in einem Erhitzen mit Chlor, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure nacheinander im Druckrohr auf eine Temperatur von 150—200°. Dabei tritt meist eine mehr oder minder weitgehende Zersetzung der Base ein; die Zersetzungsprodukte konnten jedoch nicht näher charakterisiert werden; jedenfalls wurde dabei kein Anhydrid gebildet.

Interessantes förderte der Versuch zu tage, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid derselben Wasser zu entziehen.

10 g der trocknen, festen Base wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids durch fraktionierte Destillation bis 150° (Thermometer in die Flüssigkeit tauchend) getrennt. Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass Acetylierung eingetreten war, so versuchte ich den Ester durch Destillation im luftverdünnten Raum zu isolieren. Die ersten Anteile gingen bei 50° und einem Druck von 16 mm über; ab 90° wurde die Destillation wegen des heftigen Stossens unmöglich. Daher wurde von einem entstandenen Rückstand durch Ausäthern getrennt und der dann wieder vom Lösungsmittel befreite Ester der Destillation unterworfen. Eine geringe Menge Vorlauf wurde bis 138°, die Hauptmenge zwischen 140—60° (insbesondere 140—44°) aufgefangen bei einem Druck von 13 mm; im Kölbchen blieb eine braune Schmiere zurück. Der nach Anhydrid riechende Vorlauf wurde mit Wasser längere Zeit durchgeschüttelt, die gebildete Essigsäure neutralisiert und die neutrale Lösung mit Aether ausgeschüttelt; der Vorlauf bestand jedoch wesentlich aus Essigsäureanhydrid. Auch der dickflüssige Destillationsrückstand enthielt noch ätherlösliche Bestandteile; beim Abtreiben des Aethers blieb jedoch nur eine dicke braune Flüssigkeit, also kein Ester zurück.

Das Destillat war von eigentümlichem, an das Essigsäureanhydrid erinnernden Geruch, mischte sich fast nicht mit Wasser, erteilte demselben jedoch eine schwach saure Reaktion (Gehalt von Essigsäureanhydrid). Die Elementaranalyse ergab jedoch, dass wir es keinesfalls mit einem Mono- oder Diacetylester der Base zu tun hatten. Die Unlöslichkeit des übergehenden Oels in Wasser sprach auch gegen das Vorhandensein von Anhydrodimethylol. Um zu entscheiden, ob dasselbe vielleicht beigemengt sei, wurde 1 g des Destillats mit der dem gleichen Gewicht Anhydrobase entsprechenden Menge Salzsäure ($^1/_2$ norm.) vermischt. Die gelbe Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, in den nichts überging. Durch Eindampfen der salzsauren Lösung, bei welchem deutlicher Geruch nach Essigsäure auftrat, erhielt ich nach kurzem Stehen im Exsikkator federfahnenartige, farb-

lose Kriställchen, die bei 131—32° schmolzen und demnach mit dem Chlorhydrat des Anhydrodimethylols identisch waren. Dieses überraschende Ergebnis liess einen Zusammenhang zwischen dem erhaltenen Ester und der Anhydrobase vermuten. Freies Anhydrodimethylol war wegen der Unlöslichkeit in Wasser unmöglich vorhanden, dagegen konnte wohl der Acetylester desselben vorliegen. Durch Kochen mit Salzsäure war ja Essigsäure abgespalten worden und das Chlorhydrat des Methenmethylols zurückgeblieben. Die Richtigkeit der Vermutung wurde durch die Resultate der Analysen bestätigt:

I. 0,2594 g Subst. gaben 0,1520 g H_2O und 0,6429 g CO_2
II. 0,2733 g „ „ 0,1573 g H_2O „ 0,6797 g CO_2
III. 0,2059 g „ „ 0,1214 g H_2O „ 0,5119 g CO_2
IV. 0,3000 g „ „ 19,4 ccm N bei $\begin{cases} b = 718 \text{ mm} \\ t = 18^\circ \text{ C} \end{cases}$

Berechnet für $C_5H_4N \cdot C\begin{matrix} CH_2OC(=O)-CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}$

	Gefunden	I.	II.	III.	IV.
C%	67,80	67,58	67,83	67,80	—
H%	6,21	6,51	6,37	6,56	—
N%	7,91	—	—	—	8,08

Noch war es fraglich, ob dieser Ester des Methenmethylols durch direkte Einwirkung des Essigsäureanhydrids oder erst durch Destillation aus dem normalen Ester der Base entstanden war. Daher wurde neuerdings Base mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lange gekocht, die Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids durch Destillation im luftverdünnten Raum zwischen 91—95° abgetrieben, worauf die letzten Reste desselben durch Ausschütteln mit Wasser weggenommen wurden. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde ausgeäthert und der Auszug gut mit Pottasche getrocknet. Beim Abdestillieren des Aethers wurden 11 g (aus 15 g Base) eines neutral reagierenden, leicht beweglichen Oels

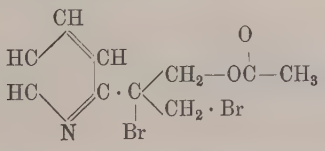
von eigentümlichem Geruch gewonnen. Der Ester löste sich nur sehr wenig in Wasser, war leicht löslich in verdünnter Salzsäure unter geringer Selbsterwärmung. Beim Kochen der Lösung und Abdampfen der Salzsäure resultierten wieder die charakteristischen Kristalle des Chlorhydrats unter gleichzeitig wahrnehmbarer Abspaltung von Essigsäure.

Auch die folgende Elementaranalyse zeigte, dass auch ohne Destillation, also direkt durch Wasserabspaltung und Acetylierung der Acetylester des Methenmethylols entstanden war.

0,2011 g Substanz lieferten 0,1195 g H_2O und 0,5020 g CO_2
d. s. 6,61 % H und 68,10 % C
(ber. 6,21 %) (ber. 67,80 %)

Zu den physikalischen Eigenschaften, die oben schon genannt sind, ist nur hinzuzufügen, dass es durch Abkühlung mit einer Kältemischung nicht gelang, den Ester zum Erstarren zu bringen. Das Acetylprodukt des Anhydrodimethylols musste nach obigen Ausführungen durch eine Kohlenstoffdoppelbindung ausgezeichnet sein, was durch die augenblickliche Entfärbung von Kaliumpermanganat in seiner Lösung wahrscheinlich gemacht wurde. Auch Brom wurde sofort entfärbt und es gelang ein schön kristallisiertes

Bromadditionsprodukt



des Esters herzustellen. 0,9 g desselben wurden in etwa 5 ccm Chloroform gelöst und mit entsprechender Menge Bromchloroformlösung allmählich versetzt. Zunächst fand Absorption des Broms unter geringer Temperaturerhöhung statt; schliesslich blieb die Lösung durch einen kleinen Bromüberschuss gelb gefärbt. Das Lösungsmittel wurde durch Abdunsten entfernt, zurück blieb ein gelber, salbenartig weicher Körper von kristalli-

nischer Beschaffenheit. Beim Behandeln einer Probe mit Aether erstarrte das Produkt erst vollständig und war darin nur wenig löslich; mässig löslich war der bromierte Ester in Alkohol, sehr schwer löslich in Essigester.

Um ölige Bestandteile zu entfernen, wurde mit absolutem Aether kräftig durchgearbeitet, wodurch die anfangs schmierige Masse fest wurde. Aus Alkohol wurden radialstrahlige aber ölhaltige Produkte abgeschieden; die ätherische Lösung lieferte farblose Kriställchen. Wegen der grossen Aethermengen, die zur Lösung notwendig sind, empfiehlt sich zum Umkristallisieren eine Mischung von Alkohol und Aether.

Auf diese Weise wurde das Bromadditionsprodukt in Form farbloser, glänzender Kristalle von prismatischem Habitus erhalten; Schmelzpunkt 89—90,5°.

Der α-Picolindibrommethenmethylolacetylester war fast unlöslich in kaltem Wasser, löste sich aber mit wenigen Tropfen Salpetersäure leicht auf. Diese Lösung gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag, also lag kein Salz der Bromwasserstoffsäure vor.

Eine Brombestimmung (nach Carius) ergab, dass zwei Bromatome angelagert worden waren.

I. 0,2082 g Substanz ergaben 0,2311 g AgBr d. s. 47,09 % Br

II. 0,0988 g „ „ 0,0415 g H_2O u. 0,1387 g CO_2
d. s. 4,63 % H u. 35,68 % C

Berechnet für $C_5H_4N \cdot C(Br)(CH_2OC(=O)CH_3)(CH_2 \cdot Br)$ { 3,27 % H, 35,68 % C, 47,48 % Br

Die geringe Substanzmenge macht die nur angenäherten Resultate der Elementaranalyse begreiflich, die aber genügend davon überzeugten, dass wirklich zwei Bromatome angelagert wurden.

Platindoppelsalz des Acetylesters.

½ g des Esters wurde in absoluter alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Platinchloridmenge versetzt, der ausfallende Niederschlag durch Zufügen von wenig verdünntem Alkohol unter Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Die aus der Lösung beim Erkalten abgeschiedenen orange gefärbten, rhombischen Blättchen schmolzen bei 158—60° und zersetzten sich zwischen 162—63°. Beim Eindampfen der Mutterlauge trat der bekannte angenehme Geruch nach Essigester auf, ein Zeichen, dass Essigsäure leicht abgespalten wird.

Analyse:

0,2071 g lieferten 0,0532 g Pt d. s. 25,69 % Pt

Ein Salz, welches durch direkte Zugabe von Platinchlorid (also ohne Lösen in HCl) und unter Vermeidung jeder Erwärmung hergestellt wurde, lieferte Kriställchen vom Schmelzpunkt 159—61°, und ich erhielt aus

0,2026 g Substanz . . . . 0,0516 g = 25,47 % Pt

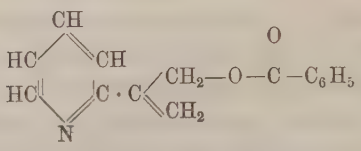
Berechnet für $\left(C_5H_4N \cdot C\begin{matrix}CH_2\text{–}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{–}OCH_3\\ CH_2\end{matrix}\right)_2 \cdot H_2PtCl_6$ 25,86 % Pt

Mit dieser Gewinnung des Acetylesters des Methenmethylols ist nicht nur die Aufklärung der Konstitution des Anhydrodimethylols vollständig gelungen, sondern auch eine neue Darstellungsweise ermöglicht worden, bei welcher die Vakuumdestillation umgangen wird.

Durch Abdampfen des direkt aus der Base erhalteneu Acetylesters mit Salzsäure gelangen wir zum Chlorhydrat, welches durch Uebersättigen mit Pottasche und Ausäthern reines Methenmethylol liefert.

Ein auf diesem Wege hergestelltes Produkt wurde noch dazu benützt, einen

Benzoylester



zu erhalten. Der Versuch glückte und lieferte noch den Beweis, dass die neugewonnene Base auch direkt esterifizierbar ist, also eine Hydroxylgruppe enthält.

Beim Zufügen von 6 g Benzoylchlorid zu 2 g des Methenmethylols und etwa 20 ccm Wasser fand sofort Reaktion unter beträchtlicher Temperaturerhöhung statt; nach Zusatz der erforderlichen Menge Kalilauge (25—30 g KOH, 1 : 10) wurde andauernd geschüttelt; da die Flüssigkeit nach einiger Zeit neutral reagierte, wurde Kalilauge zugefügt, bis auch nach längerem Stehen die Reaktion deutlich alkalisch blieb.

Der Benzoylester schied sich dabei anfangs in öliger Form aus, wurde aber dann mehr und mehr teigig und ballte sich zu Klumpen zusammen, schliesslich wurden nierenförmige, feste Produkte gebildet. Der Ester wurde direkt filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (die Mutterlauge liefert durch Ausäthern keine wesentliche Estermenge mehr); schliesslich wurde in Aether aufgenommen und die letzten Mengen von Feuchtigkeit durch Digerieren mit frisch geglühter Pottasche weggenommen. Aus dem Aether erhielt ich anfangs ölhaltigen Ester (Benzoësäureanhydrid!), der zwischen Filtrierpapier gut abgepresst und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkristallisiert wurde.

Reiner Benzoylester besteht aus farblosen, fächerig und büschelig verwachsenen flach prismatischen Kristallen, teilweise aus radial verwachsenen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 60—62°. Die Kristalle lösen sich sehr leicht in Aether und Essigester, weniger leicht in absolutem Alkohol, sind unlöslich in Wasser.

Analyse:

I. 0,2258 g Substanz gaben 0,6304 g CO_2 und 0,1249 g H_2O
II. 0,1601 g „ „ 0,4473 g CO_2 „ 0,0868 g H_2O
III. 0,3205 g „ „ 18,2 ccm N bei $\begin{cases} h = 723 \text{ mm} \\ t = 19^0 \text{ C} \end{cases}$

Berechnet für $C_5H_4N \cdot C\begin{matrix} CH_2OC(=O)C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}$

	Gefunden	I.	II.	III.
C %	75,31	76,09	76,20	—
H %	5,44	6,16	6,02	—
N %	5,86	—	—	6,23

Der Benzoylester wird schon durch kalte Salzsäure zersetzt; beim Kochen mit Salzsäure am aufsteigenden Kühler wird Benzoësäure abgeschieden, welche durch mehrmaliges Extrahieren mit Aether von dem Chlorhydrat der Anhydrobase getrennt wurde. Die durch Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene Benzoësäure wurde aus Wasser umkristallisiert; der Schmelzpunkt von 121° liess an der Identität der Kristalle mit Benzoësäure keinen Zweifel.

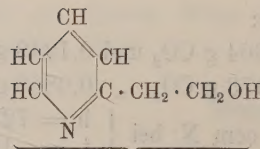
Das Methenmethylol wurde durch die Herstellung des bei 170—75° sich zersetzenden Platinsalzes identifiziert.

Zum Schlusse sei noch auf ein im gewissen Sinn analoges Verhalten des α-Picolinmono- und dimethylols beim Erhitzen aufmerksam gemacht.

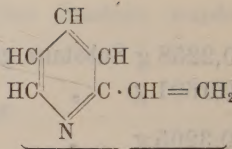
Monomethylol-α-Picolin liefert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Wasserabspaltung Vinylpyridin,[1]) kann aber im luftverdünnten Raum, wenn rein, unzersetzt destilliert werden. Das schwerer flüchtige Dimethylol ist auch im Vakuum nicht mehr unzersetzt flüchtig und verhält sich wie das Monomethylol bei gewöhnlichem Druck, indem es unter Wasserabspaltung ebenfalls ein Derivat mit Kohlenstoffdoppelbindung: das Methenmethylol-α-Picolin liefert.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22. 2583 (1889) 24. 1619 (1891).

I.

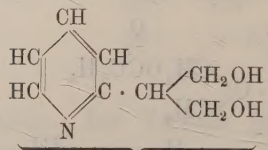


Monomethylol-α-Picolin

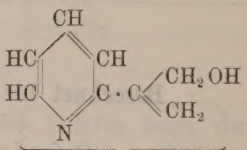


Vinylpyridin

II.



Dimethylol-α-Picolin



Methenmethylol-α-Picolin.